

## 非線形光学結晶の量子エレクトロニクス的研究

著者	内藤 初彦
号	375
発行年	1972
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9111">http://hdl.handle.net/10097/9111</a>

氏 名（本籍）	ない 内	とう 藤	はつ 初	ひこ 彦	（兵庫県）
学 位 の 種 類	工	学	博	士	
学 位 記 番 号	工	博	第	3	7
	号				
学位授与年月日	昭	和	4	8	年
	3	月	2	7	日
学位授与の要件	学	位	規	則	第
	5	条	第	1	項
	該	当			
研究科専門課程	東	北	大	学	大
	学	院	工	学	研
	究	科			
	（	博	士	課	程
	）	電	気	及	通
	信	工	学	専	攻
学 位 論 文 題 目	非	線	形	光	学
	結	晶	の	量	子
	エ	レ	ク	ト	ロ
	ニ	ク	ス	的	研
	究				
	（	主	査	）	
論 文 審 査 委 員	教	授	稲	場	文
	男	教	授	和	田
	正	信			
	教	授	吉	田	重
	知	教	授	高	橋
	正				

## 論 文 内 容 要 旨

一般にレーザー発振は物質に固有のエネルギー準位間の遷移によって生じるという動作原理から、レーザーの発振波長はそれぞれの物質によって固定された値しか持ち得ない。このため発振波長以外の任意の波長でコヒーレントな光源を得ようとする研究が、レーザー工学の進展とともに強く望まれるようになった。この方法の1つとしてレーザー光の有する強力な電磁場によって励起されて、種々の物質中に生じる非線形分極による非線形光学効果が考えられる。これらの効果のうち工学的に実用性を有するものに、第2高調波発生やパラメトリック発振があるが、これらの効率のよい発生には大きな非線形光学係数を有する結晶が必要であり、現在非線形光学的にすぐれた材料を求めて、活発な研究が行なわれている。

一般に水溶性非線形光学結晶には、潮解性によって結晶表面の悪化を生じるものが少なくないが、室温付近で結晶育成が可能であるので、結晶育成が比較的容易で、光学的均一性にすぐれて

いるものが多く，また光学損傷に強いなどの長所を有している。本研究においてはこれらの水溶性非線形光学結晶の持つ長所に着目し，その実用化を目的として，粉末法により新しい材料の探索を行ない，沃素酸および，蟻酸系に属する種々の新しい結晶の育成を行なった。さらに育成した結晶の透過率および屈折率の光学的特性を調べるとともに，第2高調波発生に対する位相整合条件や実効的2次非線形係数の理論的なならびに実験的な検討を行ない，各結晶について第2高調波発生の最適動作条件を求めて，これらの結晶を量子エレクトロニクスにおいて実用する場合の基礎的資料を得ることができた。

第1章は総論で本研究の目的と従来の研究経過を明らかにしている。

第2章においては非線形光学結晶の物理的条件としてMillerの経験則について述べ，線形感受率と2次の非線形感受率の比が一定になることから一般に屈折率の大きな圧電結晶が大きな非線形光学特性を有することを述べた。また非線形光学結晶を実際に使用する場合の種々の工学的条件を列挙した。次に非線形光学結晶をその製法と対称性によって分類し，さらに種々の非線形光学現象の基本的特性について概説し，これらの基本的な性質を利用すれば種々の光エレクトロニクスの応用が可能であり，広い実用性を有することを明らかにした。

第3章においては，1軸結晶の位相整合条件や，実効的2次非線形係数，また2軸結晶の位相整合条件について総括的に述べるとともに，1軸結晶についての理論的解析を拡張することにより，2軸結晶についての実効的2次非線形係数を導出した。特に $\text{HIO}_3$ 単結晶については具体的に，各位相整合角での実効的2次非線形係数を求め，その結果 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ の基本波に対する第2高調波発生の際には，b軸からの傾角 $\theta = 9.0^\circ$ ，a軸からの方位角 $\phi = 50.4^\circ$ で実効的2次非線形係数が最大になり，第2高調波出力に対する最適条件を与えることが判った。本章で述べた解析方法は他の点群に属する2軸結晶の実効的2次非線形係数を求める場合にも応用でき，第2高調波発生に対する位相整合の最適条件の具体的決定に有効である。

第4章においては非線形光学材料探索のための有力な方法として知られている粉末法の原理を述べるとともに，この方法を利用して，沃素酸系結晶や蟻酸系結晶，層状構造化合物などの粉末の第2高調波出力を実験的に比較検討を行い，併せて位相整合の可能性についても調べた。22種類の各種試料についての測定結果を表1にまとめて示す。なお測定の基準になる試料として， $\text{LiNbO}_3$ 単結晶の粉末を採用しており，表1に記した測定試料についての第2高調波出力はすべて $\text{LiNbO}_3$ に対する相対値を示している。また比較のためにKurtzらによって，これまでに若干の試料について試みられた粉末法の結果を表1の最後の行に記してある。表1からも判る様に，粉末法を用いることにより，新しい非線形光学結晶として， $\text{HCOOLi}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{HCOONa}$ ， $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ をはじめ数種の結晶を見出すことができた。

表 1 各種結晶粉末による第 2 高調波出力の比較

Material	Pt.group	Part.size	Color	$I_{2\omega}^{29} I_{\text{LiNbO}_3}^{2\omega}$	$I_{2\omega}^{29} I_{\text{LiNbO}_3}^{2\omega \#}$
$\text{LiNbO}_3$	3m	100-150 $\mu\text{m}$	white	1	1
$\text{LiIO}_3$	6	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.7	0.5
$\text{KIO}_3$		100-150 $\mu\text{m}$	white	0.9	2-4
$\text{HIO}_3$	2 2 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.7	0.7
$\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$		100-150 $\mu\text{m}$	white	0.1	0.07
$\text{TlIO}_3$		100-150 $\mu\text{m}$	white	0.7	
$\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.5	
$\text{HCOONa}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.1	
$\text{HCOOTl}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.4	
$\text{HCOOLi}_{0.9}\text{Na}_{0.1} \cdot \text{H}_2\text{O}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.4	
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	m	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.8	
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	m	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.1	
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	m	100-150 $\mu\text{m}$	yellow	0.1	
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.3	
$\text{Pb}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	1.1	
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	mm 2	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.7	
$\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$		100-150 $\mu\text{m}$	white	0.1	
$\text{TiNbO}_3$		100-150 $\mu\text{m}$	white	0.1	
$\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$		100-150 $\mu\text{m}$	yellow	0.5	
$(\text{BiNa})_{0.5}\text{TiO}_3$	3m	100-150 $\mu\text{m}$	yellow	0.1	
$\text{ZnS}$	$\overline{4} 3\text{m}$	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.5	0.2
$\text{ZnO}$	$\overline{4} 3\text{m}$	100-150 $\mu\text{m}$	white	0.2	0.01

# reported by Kurtz et al.

第 5 章においては、沃素酸系単結晶  $\text{HIO}_3$  および  $\text{LiIO}_3$  の育成を行い、これらの結晶の透過率および屈折率などの光学的性質を調べ、屈折率に関しては、0.35  $\mu\text{m}$  ~ 1.60  $\mu\text{m}$  の波長範囲にわたり 33 の波長で測定して、Sellmeier 分散式の各係数を導出し、位相整合条件の検討を行い、第 2 高調波発生に関する実験的検討を行なった。特に  $\text{HIO}_3$  結晶については第 3 章で述

べた実効的 2 次非線形係数の解析結果に基づき、スパーサーを用いて最適動作条件を与える結晶の方向がビームの垂直入射方向に一致する様に、結晶面を正確に育成して、実効的 2 次非線形係数の角度依存性をくわしく調べた。図 1 に  $\text{HIO}_3$  による基本波  $1.06\ \mu\text{m}$  の第 2 高調波発生に対する実効的 2 次非線形係数の理論曲線および実験値を示す。

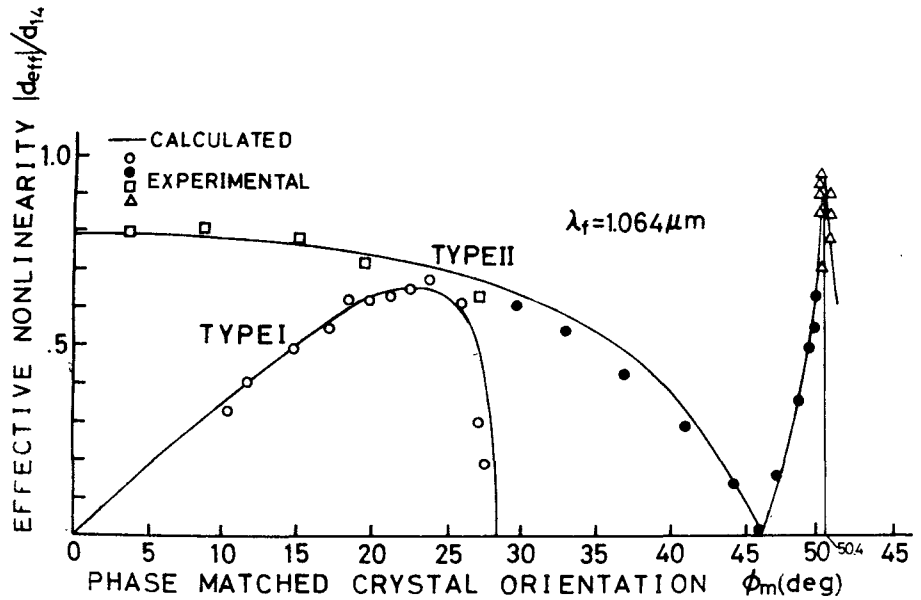


図 1  $\text{HIO}_3$  単結晶による  $1.06\ \mu\text{m}$  の第 2 高調波発生に対する実効的 2 次非線形係数の理論曲線および実験値

図 1 から明らかな様に実験値は理論曲線によく一致しており、第 3 章で予想された様に  $\theta = 9.0^\circ$ ,  $\phi = 50.4^\circ$  が基本波  $1.06\ \mu\text{m}$  の第 2 高調波発生に関しては最適な方向になっていることが実験的に確認された。

次に  $\text{HIO}_3$  および  $\text{LiIO}_3$  結晶の諸性質について比較検討してみると、 $\text{HIO}_3$  結晶は  $\text{LiIO}_3$  結晶にくらべて大きな単結晶が短時間で得られるが、潮解性の面では劣り、一方波長透過域は  $\text{LiIO}_3$  結晶の方が  $\text{HIO}_3$  結晶よりも広い。一般に位相整合状態においては、第 2 高調波出力は実効的 2 次非線形係数の絶対値  $|d_{\text{eff}}|$  の 2 乗に比例し、屈折率  $n$  の 3 乗に反比例する。それで非線形光学結晶の Figure of merit を与える  $M = |d_{\text{eff}}|^2/n^3$  を  $\text{HIO}_3$  結晶および  $\text{LiIO}_3$  結晶について比較するために  $|d_{\text{eff}}|$  として各結晶の実効的 2 次非線形係数の最大値を用いて計算すると  $M_{\text{HIO}_3} = 1.05 M_{\text{LiNbO}_3}$ ,  $M_{\text{LiIO}_3} = 0.49 M_{\text{LiNbO}_3}$  となり、 $\text{HIO}_3$  結晶の Figure of merit が  $\text{LiIO}_3$  結晶の 2 倍程度大きいことが判った。

第6章においては、蟻酸系結晶である $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{HCOONa}$ を育成して、点群、格子定数などの結晶的性質を調べると共に、透過率や屈折率などの光学的測定を行い、さらに第2高調波発生位相整合条件や実効的2次非線形係数について理論的ならびに実験的検討を行った。屈折率に関しては $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCOONa}$ の両者の結晶について、 $0.35 \mu\text{m} \sim 1.50 \mu\text{m}$ の波長域にわたる29の波長で測定してSellmeier分散式の各係数を導出した。図2および図3に $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{HCOONa}$ 結晶による基本波 $1.06 \mu\text{m}$ の第2高調波発生に対する実効的2次非線形係数の理論曲線および実験値を示す。両図からも判る様に、実験値は理論曲線によく一致しており、基本波 $1.06 \mu\text{m}$ の第2高調波発生に関しては、 $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶では $\theta = 65.0^\circ$ 、 $\phi = 6.7^\circ$ 、 $\text{HCOONa}$ 結晶では $\theta = 53.0^\circ$ 、 $\phi = 8.1^\circ$ の方向が最適な条件を与えることが判った。ただし $\theta$ はc軸からの傾角であり、 $\phi$ はa軸からの方位角である。

またこれらの結晶はその波長透過域が $0.24 \mu\text{m}$ 付近の紫外域にのびていることより、 $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶について、基本波 $0.532 \mu\text{m}$ の第2高調波発生に対する位相整合条件を検討し、実際に第2高調波発生の実験を行なって $0.266 \mu\text{m}$ の第2高調波を得ることができた。これまでこの領域での非線形光学材料としては、KDP、ADPなどが使われていたが、 $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶は非線形光学係数がKDPよりも4倍近く大きいのでこの領域での非線形光学材料としては有用なものである。

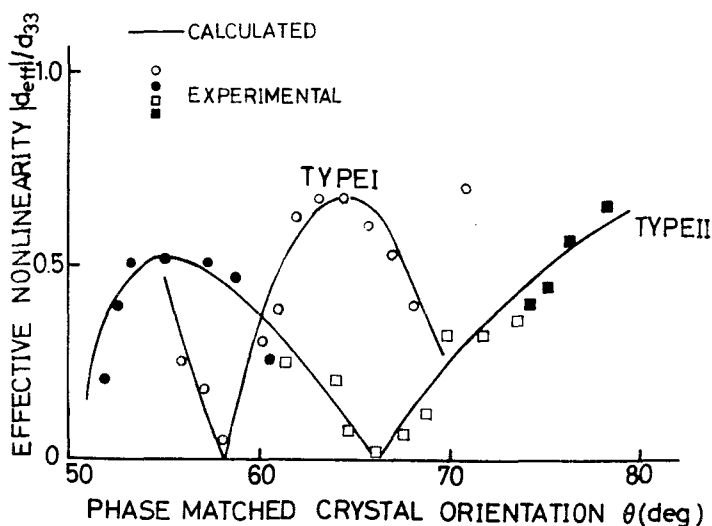


図2  $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶による $1.06 \mu\text{m}$ の第2高調波発生に対する実効的2次非線形係数の理論曲線および実験値

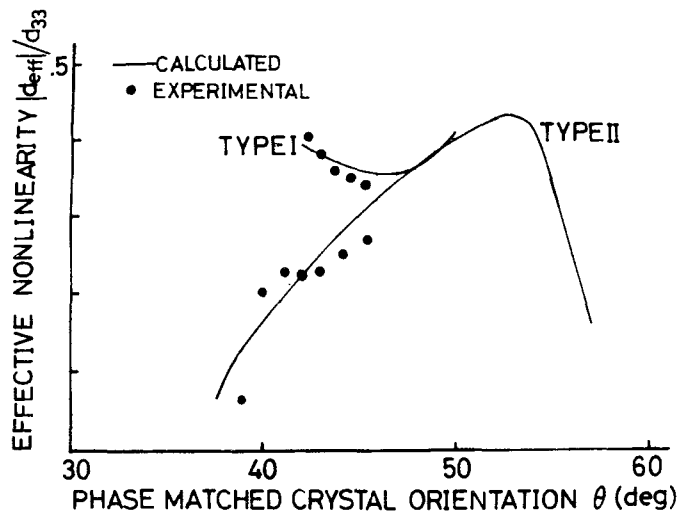


図3 HCOONa単結晶による1.06μmの第2高調波発生に対する実効的2次非線形係数の理論曲線および実験値

次に沃素酸系結晶と同様に、実効的2次非線形係数の最大値を用いて $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$  および $\text{HCOONa}$  結晶のFigure of meritを計算すると、それぞれ $M_{\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0.23 M_{\text{LiNbO}_3}$ 、 $M_{\text{HCOONa}} = 0.004 M_{\text{LiNbO}_3}$  となり、 $\text{HIO}_3$ 結晶などに比べるとやや小さいが、透過域が0.24μm付近の紫外域にまで伸びている点で利用価値がある。

第7章においては、粉末法によって見出された新しい結晶である $\text{HCOOLi}_{0.9}\text{Na}_{0.1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶を育成したところ、実用し得る程度の大きさの単結晶を得ることができた。育成に際しては $\text{HCOONa}$ と $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を2:1の混合比で溶解させて、母液とした。育成された単結晶の外観を図4に示す。この結晶は点群 $\text{mm}2$ に属し、格子定数は $a_0 = 5.95 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 9.55 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 3.86 \text{ \AA}$ である。透過域は0.24μm～1.90μmであり、 $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶よりもより赤外にのびている。また屈折率を0.35μm～1.50μmの波長域にわたり、29の波長で測定して、Sellmeier分散式の各係数を導出した。

2次の非線形光学係数は測定によると

$$d_{33} = 0.17 d_{31}^{\text{LiNbO}_3}$$

$$d_{32} = -0.08 d_{31}^{\text{LiNbO}_3} \quad (1)$$

$$d_{31} = 0.01 d_{31}^{\text{LiNbO}_3}$$

となり、 $\text{HCOONa}$  結晶よりも大きな値を有している。これらの値から出発して基本波  $1.06 \mu\text{m}$  の第2高調波発生に対する実効的2次非線形係数の理論曲線を求め、またQスイッチNd:YAGレーザーを用いて実験的な検討を行なった。その結果を図5に示す。

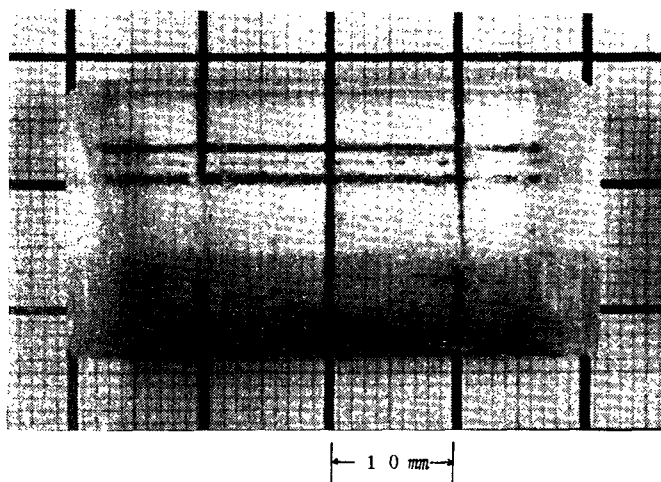


図4 育成された  $\text{HCOOLi}_{0.9}\text{Na}_{0.1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  単結晶の外観

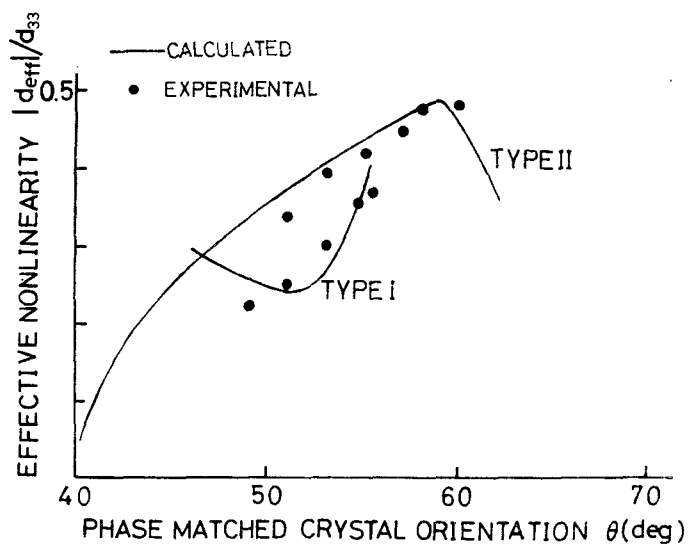


図5  $\text{HCOOLi}_{0.9}\text{Na}_{0.1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  単結晶による  $1.06 \mu\text{m}$  の第2高調波発生に対する実効的2次非線形係数の理論曲線および実験値



図5からも判る様に実験値は理論曲線によく一致しており、基本波  $1.064\ \mu\text{m}$  の第2高調波発生に関しては  $\theta = 58.2^\circ$ ,  $\phi = 9.2^\circ$  の方向が最適な方向であることが認められる。ただし  $\theta$  は  $c$  軸からの傾角であり、 $\phi$  は  $a$  軸からの方位角である。前章で述べた2種類の蟻酸系結晶と同様に、この結晶についても実効的2次非線形係数の最大値を用いて Figure of merit の理論値を求めると、 $M_{\text{HCOOLi}_{0.9}\text{Na}_{0.1} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0.03 M_{\text{LiNbO}_3}$  となる。この値は  $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$  結晶に比べて小さいが、先にも述べた様に波長透過域が  $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$  結晶よりもさらに赤外にのびていることが特長であり、実用上興味深い。

第8章においては、第4章で実験的に検討した粉末法の結果に基づき、層状構造化合物である  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶の非線形光学特性を調べた。その結果この結晶の非線形光学係数の  $d_{11}$  成分として  $\text{LiNbO}_3$  結晶の  $d_{31}$  の0.8倍という大きな値が得られた。現在のところ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶は薄板結晶しか得られていないため、位相整合条件に関しては詳しいことは判っていない。しかし粒径に依存した第2高調波出力特性を測定することにより、基本波  $1.064\ \mu\text{m}$  の第2高調波発生に対しては、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶は位相整合が可能であることが判った。最近  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  単結晶の epitaxial 成長が試みられており、この方面の技術的進展によって、この結晶の集積光学を始めとする種々の光エレクトロニクスの応用が期待される。特にこの結晶は大きな非線形光学係数を持っており、薄膜による第2高調波発生などに有用な材料になるものと判断される。

第9章では、以上各章で述べた理論的解析および実験的結果を集約して結論とした。本研究においては各種の非線形光学結晶を育成し、透過率、屈折率などの光学的性質や第2高調波発生についての位相整合条件、実効的2次非線形係数などの非線形光学的性質を調べるなど、一貫した量子エレクトロニクスの研究を行ない、実際にこれらの非線形光学結晶を光エレクトロニクスの分野において使用する場合の基礎的な資料を得ることができた。

終りに本研究を進めるにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜った稲場文男教授、有益なる御教示を賜った和田正信教授、吉田重知教授、高橋正教授に深く感謝します。

## 審 査 結 果 の 要 旨

非線形効果はエレクトロニクスにおいて従来核心的な役割を果たしてきているが、コヒーレントな光波を扱う量子エレクトロニクスにおいては、非線形光学結晶を用いる周波数変換、変復調、制御などのための種々の非線形デバイスが、レーザーとの相補的な関係において実用上極めて重要な機能を実現する。

著者はこの点を重視して、非線形光学デバイスへの応用を指向した結晶の育成、評価の研究に取組み、新しい非線形光学結晶の開発を行ない、光学的特性を明らかにすると共に、高調波発生や光パラメトリック相互作用のための最適動作条件を解析して、実験的に実証するという量子エレクトロニクスの一貫した研究を進めてきた。本論文はこれらの研究成果をとりまとめたもので、全編9章および付録とからなっている。

第1章は総論で、本研究の目的、論文の概要を述べている。

第2章では、レーザー光によって誘起される非線形光学現象の基本的特性と、それらを実現するための非線形光学結晶の物理的および工学的条件を明らかにしている。

第3章では、結晶中に誘起される2次の非線形電気分極を理論的に解析し、それから放射される電磁波の電力が最大になるための位相整合条件を具体的に検討すると共に、導出することの出来た非線形分極の一般的な表示にもとづいて、1軸および2軸結晶の実効的非線形係数の表式を各種の結晶系について求めている。これらは非線形光学結晶を用いるデバイスの最適動作の設計上、特に有用な成果である。

第4章は、非線形感受率が大きくて、位相整合の可能な非線形光学結晶を探索するために有効な指針となる結晶粉末法を用いて行なった、20種類以上の各種材料の第2高調波出力特性の比較測定の結果をまとめたもので、それより新しい非線形光学結晶を見出して本研究の構成上貴重な知見を得ている。

第5章では、第3章で理論的解析を行なった異方性結晶における位相整合条件と実効的非線形係数の方向依存性を実験的に検討するため、1軸結晶である $\text{LiIO}_3$ および2軸結晶である $\text{HfO}_3$ を実際に育成して、レーザー光の第2高調波発生の測定を行ない、理論曲線と良好な一致が得られることを明らかにしている。

第6章および第7章は、紫外域ですぐれた透過率を有する蟻酸系非線形光学結晶の育成と非線形光学特性の実験的評価に関するもので、第4章で新たに見出された蟻酸ナトリウムおよび蟻酸リチウムナトリウム結晶の育成法を明らかにすると共に、蟻酸リチウムとの比較のもとに透過率や位相整合特性、実効的非線形係数の測定を行なっている。その結果、特に蟻酸リチウムナトリウムの混晶は育成が容易で実用性を有することが解明されたことは、見るべき成果である。

第 8 章では，粉末法によって見出された層状構造化合物であるチタン酸ビスマス単結晶が，従来実用されている非線形光学結晶と同程度の大きな非線形係数を有することを明らかにして，工学的な新しい応用面について考察を加えている。

第 9 章は結論である。

以上要するに本論文は，非線形光学結晶の研究を拡張し，特に紫外部から近赤外域にかけて実用的にすぐれた新しい結晶の育成，開発を中心にして，それらの非線形光学特性とデバイスとして応用するための最適動作条件を理論と実験の両面から解明して，有用な知見を加えたものであって，電子工学に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。